

MANUFACTURE OF PASTE TYPE NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE SECONDARY BATTERY

Patent number: JP10021902
Publication date: 1998-01-23
Inventor: ABE HIDETOSHI
Applicant: FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE
Classification:
- international: H01M4/26; H01M4/32
- european:
Application number: JP19960186595 19960627
Priority number(s):

Also published as:

 JP10021902

Abstract of JP10021902

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the utilization factor of a positive electrode active material by producing a paste by mixing cobalt oxyhydroxide synthesized by chemical precipitation method with nickel hydroxide.

SOLUTION: Cobalt oxyhydroxide to be added to a nickel hydroxide powder, which is a positive electrode active material, is synthesized by a chemical precipitation method and it is important that a powder obtained by pulverizing its coagulated body is produced before being mixed with nickel hydroxide powder. Moreover, the crystallinity and the size of a primary particle can be controlled based on the synthesis conditions and rather fine particle can be obtained. Then, these two kinds of powders are mixed and the resultant mixture is kneaded with an aqueous viscous solution produced by dissolving a glue in water to evenly disperse fine particle of cobalt oxyhydroxide in the nickel hydroxide powder. Consequently, a paste as an active material in which the particle surface of nickel hydroxide is not completely coated but partially and dispersedly coated with the cobalt oxyhydroxide can be obtained.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21902

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/26		H 0 1 M	E
	4/32		4/32	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-186595	(71) 出願人	000005382 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番 1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月27日	(72) 発明者	阿部 英俊 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内
		(74) 代理人	弁理士 北村 和男

(54) 【発明の名称】 アルカリ二次電池用ペースト式ニッケル極の製造法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ蓄電池用ペースト式ニッケル極の活物質の利用率の改善と電池に用いた場合の高率放電特性の改善を図る。

【解決手段】 予め化学沈澱法により合成したオキシ水酸化コバルトを用意し、次でその粉体を水酸化ニッケル粉体に添加し、粘稠水溶液で混練して混合ペーストを調製することを特徴とし、この混合ペーストを多孔集電体に充填し、乾燥、圧延して成るペースト式ニッケル極の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 予め化学沈澱法により合成したオキシ水酸化コバルトの粉体を用意し、次でその粉体を水酸化ニッケル粉体に添加し、粘稠水溶液と混練して混合ペーストを調製することを特徴とし、この混合ペーストを多孔集電体に充填し、乾燥、圧延し、裁断して成るアルカリ二次電池用ペースト式ニッケル極の製造法。

【請求項 2】 オキシ水酸化コバルトの粉体は化学沈澱法により合成して得たその凝集体を乾燥し或いは乾燥することなく粉碎したものである請求項 1 記載のアルカリ二次電池用ペースト式ニッケル極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-鉄電池などのアルカリ二次電池の正極として用いられるペースト式ニッケル極の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のアルカリ二次電池用ペースト式ニッケル極は、コバルトや亜鉛を粒子内に含有した或いはしない水酸化ニッケル粉体に、コバルトや一酸化コバルト、水酸化コバルトなどのコバルト化合物の 1 種以上の粉体を添加し、カルボキシメチルセルロースなどの糊料を水に溶解した粘稠な水溶液で混練して混合ペーストを調製し、これを発泡ニッケルやニッケルフェルトなどの長尺帯状の三次元多孔集電体に充填し、乾燥、圧延、切断して製造されたものである。この添加されたコバルト化合物は、該ペースト式ニッケル極をアルカリ二次電池の正極として使用するとき、アルカリ電解液中の水酸イオンと反応して水溶性のコバルト錯イオン (HCoO_2^-) を形成して拡散し、充電により酸化されてニッケル極活物質内に導電性のオキシ水酸化コバルト (CoOOH) として析出し、いわゆるコバルト導電マトリックスを形成して活物質間の導電性を高めて、利用率を上げるに役立つ。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし乍ら、コバルトは、上記の混合ペーストの調製の過程で或いは調製後、容易にその表面に酸化皮膜を形成し、非導電性物質となり、また、水酸化コバルトや一酸化コバルトなどは始めから非導電性物質である。従って、従来のかかる非導電性のコバルト化合物を含有するペースト式ニッケル極は、初充電時の分極が大きくなり、初期活性が悪く、またガス発生による悪影響が懸念される。また、規定の充電量を確保するには、小さい電流で長時間の充電時間が必要となる。また、コバルト化合物は、その反応性が低いため、所定の導電性マトリックスを得るためには、多量の添加や主充電条件を緩やかにしなければならず、やはり初充電には長時間を要することは回避できない。また、これらの金属コバルト、一酸化又は水酸化コバルト

は、ペースト中の溶存酸素や空気中で酸化されて遂には不活性な四三化コバルトを形成する傾向が強いので、その保存、管理が困難で、活物質の利用効率を低下させる不都合がある。一方、正極活物質の利用効率向上のため、かかる一酸化コバルトを活物質である水酸化ニッケルと混合した後、酸化剤で一酸化コバルトを酸化してオキシ水酸化コバルトで被覆した水酸化コバルトのペーストを多孔集電体に充填して製造したペースト式ニッケル極は公知であるが、特に高率放電特性が悪いことが確認された。従って、空気中や活物質のペーストの調製作業中や調製後にも添加剤が酸化されることなく保存、管理が容易で良好な導電性を維持すると共に、正極活物質の利用効率を向上させるばかりでなく、高率放電特性の優れたアルカリ二次電池用ペースト式ニッケル極の製造法が望まれる。

【0004】

【課題を解決するための手段】本願発明は、上記従来の課題を解決するための本発明の手段は、予め化学沈澱法により合成したオキシ水酸化コバルトの粉体を用意し、次でその粉体を水酸化ニッケル粉末に添加し粘稠水溶液と混練して混合ペーストを調製することを特徴とし、この混合ペーストを多孔集電体に充填し、乾燥、圧延し、裁断して成る。

【0005】

【発明の実施の実態】次に、本発明の実施の形態を詳述する。本発明によれば、正極活物質である水酸化ニッケル粉に添加する添加剤としてのオキシ水酸化コバルトは、化学沈澱法により合成しその凝集体を粉碎して得た粉体を活物質である水酸化ニッケル粉体と混合する前に用意することが重要である。また、その合成条件により、その結晶性及び一次粒子の大きさを制御でき、また、かなり細かい粒子が得られる。よってこれを粉碎してその粉体を水酸化ニッケル粉体に添加し、糊料を水に溶かした粘稠水溶液で混練したとき、オキシ水酸化コバルトの微粒子のマスが水酸化ニッケル粉体に均一に拡散し、その水酸化ニッケル粒子の表面に完全に被覆することなく、部分的に分散付着した状態の活物質のペーストが得られる。

【0006】次に、その合成法の 1 例を詳述する。

オキシ水酸化コバルトの合成

硫酸コバルト (II) 七水和物 85 g をイオン交換水 200 ml に溶解させて反応液 A とした。30%過酸化水素水 90 g をイオン交換水で希釈して 200 ml とした溶液を反応液 B とした。水酸化ナトリウム 18 g を、イオン交換水 200 ml に溶解させて反応液 C とした。200 ml の反応液 A 底反応液 B 100 ml を混合し、10 分間攪拌した。次で、この混合反応液を攪拌し乍ら残り 100 ml の反応液 B と 200 ml の反応液 C を夫々同時に滴下し、60 分で全ての量を投入するように滴下速度を調整した。得られるゲル状の黒褐色の反応液を 8

3

0℃で24時間放置し、その後、濾過して得られた反応生成物を、イオン交換水による洗浄、乾燥した。該反応性生物は凝集体であるので、機械的に粉碎後、タイラー篩200メッシュで分級して200メッシュパスの粉体を得た。得られた粉末のX線回折パターンを測定した結果、この粉末は、JCPDS No. 70169のオキシ水酸化コバルト(CoOOH)のパターンと一致した。また、ピークの強度が小さくブロードなことにより、結晶性は低いと推定される。尚、上記の濾過、洗浄して得られる凝集体は、乾燥することなく、その湿潤状態のまま直ちに粉碎して湿潤状態の粉体としても使用できる。

【0007】オキシ水酸化コバルトの安定性について下記の試験を行った。即ち、上記の化学沈殿法で合成して得られたオキシ水酸化コバルトの粉体と、一酸化コバルトを用意してX線回折パターンを測定した後、50℃の空气中で48時間の放置を行い、その後、再度X線回折パターンを測定して放置前のX線回折パターンと比較した。その結果、オキシ水酸化コバルトのX線回折パターンは変化しなかったのに対して、一酸化コバルトは放置後に、化学的に不活性な四三酸化コバルトのピークが出現した。その結果、一酸化コバルトは放置中に表面が酸化されるが、オキシ水酸化コバルトは耐酸化性で安定であり、良好な導電性を維持されることを確認した。

【0008】次に、上記のようにして予め合成したオキシ水酸化コバルトの粉体を添加剤として水酸化ニッケルに添加し、本発明のペースト式ニッケル極を作製する方法を例示する。

実施例1

亜鉛を5%、コバルトを1%固溶した水酸化ニッケル粉体95重量部と上記方法で調製したオキシ水酸化コバルト粉体5重量部に、1%カルボキシメチルセルロース水溶液を全粉体重量に対して35%に相当する量を投入し、混合攪拌して正極活物質ペーストを調製した。このペーストを発泡ニッケル基板に充填し、乾燥、圧延、裁断してペースト式ニッケル極aを作製した。

実施例2

実施例1で調製した活物質ペーストを50℃で48時間放置後、これを発泡ニッケル基板に充填し、乾燥、圧延、裁断してペースト式ニッケル極bを作製した。

【0009】比較例1

添加剤として一酸化コバルトを用いた従来のペースト式ニッケル極を次のように作製した。亜鉛を5%、コバルトを1%固溶した水酸化ニッケル粉体95重量部と水酸化コバルト粉体5重量部に、1%カルボキシメチルセルロース水溶液を全粉体重量に対して35%に相当する量

4

を投入し、混合攪拌して比較用正極活物質ペーストを調製した。このペーストを発泡ニッケル基板に充填し、乾燥、圧延、裁断してペースト式ニッケル極cを作製した。

比較例2

比較例1で調製した活物質ペーストを50℃で48時間放置後、これを発泡ニッケル基板に充填し、乾燥、圧延、裁断してペースト式ニッケル極dを作製した。

【0010】上記方法で作製したニッケル極a乃至dを夫々正極板とし、市販のAB5系の例えば $\text{MmNi}_{3.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{1.0}$ から成る水素吸蔵合金を用いた負極板と組み合わせ、親水化したポリオレフィン系不織布セパレータをこれら正、負極板間に介在させてセルを缶内に収容し、更に、KOHを主体とした比重1.30のアルカリ電解液を注入した後、直ちに封口して公称容量1200mAhのAAサイズニッケル-水素電池を作製した。正極板a～dを夫々用いた電池を電池A～Dとした。

【0011】これら電池A～Dについて、上記の電解液の注入、封口後、5時間放置した後、0.2Cの電流で公称容量に対して150%の電気量を充電した。これら電池A～Dの初充電時の電圧変化曲線を図1に示した。図1から明らかなように、本発明の電極aを使用した電池Aの初充電は、通電直後から水酸化ニッケルの酸化プラトーのみが認められる。このことは、添加剤としてオキシ水酸化コバルトを用いたので、水酸化ニッケル粒子間の導電性が良いため分極が小さかったと考えられる。また、電池Bは、殆ど電池Aと同じ良好に挙動を示した。このことは、ペーストを長時間放置しても、オキシ水酸化コバルトは酸化に対する安定性が高いため、電池Aと同じ良好な初充電特性が得られ、また長期に亘り保管しても悪影響がないと考えられる。これに対し、従来の添加剤を用いた電極cを使用した電池Cは、初充電初期に大きな分極を示した。このことは、電極の導電性が悪くなるからであると考えられる。また、電池Dは、電池Cよりも更に初充電初期の分極が大きくなった。このことは、ペーストを放置中に、一酸化コバルトはその表面に不活性の四三酸化コバルトが形成されるため更に分極が増大したものと考えられる。

【0012】次に、これらの電池A～Dにつき、0.2Cで150%初充電後、20℃で5時間放置してから、0.2の電流で電池電圧1.0Vまで放電して電池容量を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0013】

【表1】

5

6

電池A	電池B	電池C	電池D
1212mAh	1210mAh	1098mAh	956mAh

【0014】次に、電池A～Dについて、0.2Cで150%初充電後、20℃で5時間放置してから、3Cで電池電圧1.0Vまで放電して電池容量を測定した。そ*

*の結果を下記表2に示す。

【0015】

【表2】

電池A	電池B	電池C	電池D
1050mAh	1047mAh	870mAh	717mAh

【0016】尚、比較のため、次のようにして製造したペースト式ニッケル正極を用い、上記と同様にして公称容量1200mAhのAAサイズニッケル-水素電池Eを作製し、この電池Eについて0.2Cで150%初充電後、20℃で5時間放置してから、0.2C及び3C※

※で電池電圧1.0Vまで夫々放電してその夫々の電池容量を測定した所、その電池容量は下記表3に示す通りであった。

【0017】

【表3】

放電電流	電池E
0.2C	1210mAh
3C	950mAh

【0018】電池Eの電池容量は、電池A及びBのそれと対比し明かなように、0.2Cでの放電の場合は変わりがないが、3Cでの高率放電では、950mAhと著しく低下することが認められた。この原因は、結果として同じ添加剤オキシ水酸化コバルトが混在しているも、その製造法に原因があるように思われる。即ち、その製造法は、次の通りである。亜鉛を5%、コバルトを1%固溶した水酸化ニッケル粉体95重量部と酸化コバルト粉体5重量部とを混合し、この混合物を比重1.25のKOH電解液に入れ攪拌し、次に過酸化水素などの酸化剤を添加し、攪拌して該酸化コバルトを酸化してオキシ水酸化コバルトとなし、このようにして得られたオキシ水酸化ニッケルで被覆された水酸化ニッケル活物質を製造した後、これを1%カルボキシメチルセルロース水溶液で混練してペースト状とし、これを発泡ニッケル基板に充填し、乾燥、圧延、裁断してペースト式ニッケル極eを作製した。このニッケル極eを上記と同様にして公称容量1200mAのAAサイズニッケル-水素電池Eとしたものである。上記の高率放電特性が劣る原因は明らかでないが、上記のように、オキシ水酸化させるべき酸化コバルト粉体を始めから活物質である水酸化ニッケル粉体と混ぜて酸化させるから、オキシ水酸化コバルトで被覆した水酸化ニッケル活物質を調製するからであると考えられる。

【0019】次に、電池A～Dについて、充放電サイク

30

40

50

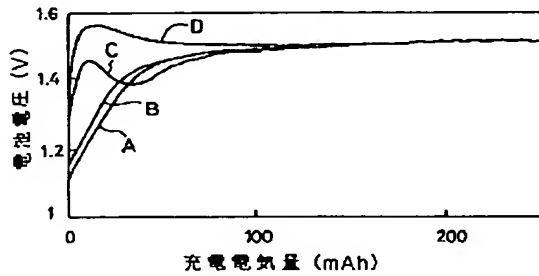
ル特性を試験した。即ち、電池A～Dについて、0.2Cで公称容量の150%充電して、0.2Cで電池電圧1.0Vまでの放電を5サイクル繰り返した。その結果を図2に示す。電池A、Bは、1サイクル目から高い所定の容量が得られ、その高容量が維持されるのに対し、電池Cは徐々に容量が増加した。また、電池Dは容量が徐々に増加するものの、低い容量で一定になった。この結果から明かなように、本発明の製造により製造したペースト式ニッケル極a及びbを用いた電池A、Bはニッケル極の活性化が非常に良いこと、及び所定の容量が得られた。このことは、活物質間や活物質と集電体間に初期から良好な導電性が付与されていることがわかる。これに対し、電池Cは従来の酸化コバルトを添加剤として使用しているので、初期の活性が悪く、所定の容量を得るためには数サイクル充放電が必要であることがわかった。また、電池Dは添加した酸化コバルト表面に不活性な四三酸化コバルトの層が形成されたために、初期活性が更に悪く、コバルト導電マトリックスが十分に形成されていないので、所定の容量が得られないと思われる。

【0020】

【発明の効果】このように本発明によれば、化学沈殿法により合成したオキシ水酸化コバルトを、正極活物質である水酸化ニッケルとは別個に作製し、次でこれを水酸化ニッケルと混合し粘稠水溶液で混練した混合ペースト

を調製するようにしたので、これを多孔集電体に充填、乾燥、圧延して得たペースト式ニッケル極は、正極活物質の利用率が向上し、これを正極としてアルカリ二次電池を製造するときは、電池の初期充電特性に優れ、また充放電サイクルの第1サイクルから放電容量の高い電池が得られ、特に高率放電特性も著しく優れた電池が得られる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のペースト式ニッケル極を用いた電池と従来のペースト式ニッケル極を用いた電池の充電特性の比較グラフ。

【図2】 本発明のペースト式ニッケル極を用いた電池と従来のペースト式ニッケル極を用いた電池の放電特性の比較グラフ。

【図2】

